



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 07 379 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 22 C 33/02

②1 Aktenzeichen: P 42 07 379.0  
②2 Anmeldetag: 9. 3. 92  
④3 Offenlegungstag: 16. 9. 93

DE 42 07 379 A 1

⑦1 Anmelder:  
Asea Brown Boveri AG, Baden, Aargau, CH

⑦4 Vertreter:  
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 61476 Kronberg

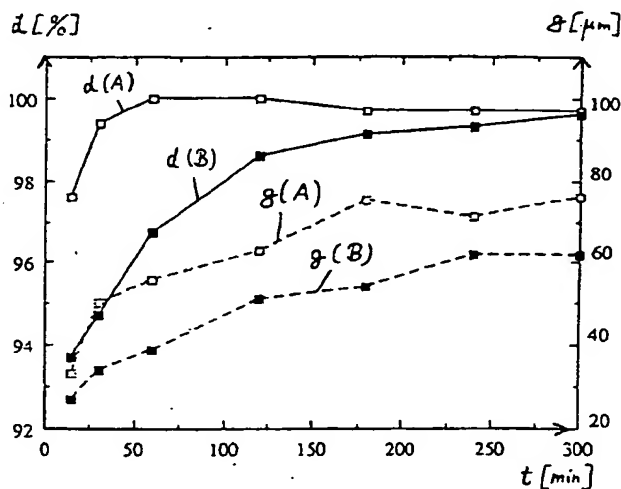
⑦2 Erfinder:  
Ernst, Peter, Dr., Niederglatt, CH; Tönnies, Christoph,  
Birmenstorf, CH

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 38 08 460 A1  
US 46 78 510  
US 46 18 473

⑤4 Verfahren und Herstellung eines Sinterkörpers aus hochlegiertem Stahlpulver

⑤7 Das Verfahren dient der Herstellung eines Sinterkörpers aus einem hochlegierten Stahlpulver. Hierbei wird das Stahlpulver auf Sinter Temperatur erwärmt, über einen vorbestimmten Zeitraum auf Sinter Temperatur gehalten, und der dabei gebildete Sinterkörper nachfolgend abgekühlt. Mit diesem Verfahren soll bei möglichst niedrigen Temperaturen ein Sinterkörper hoher Dichte und mit günstigen mechanischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere im Temperaturbereich bis 600°C, hergestellt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß einem martensitischen Stahlpulver als Sinterhilfe Bor in elementarer Form oder in Form einer Verbindung zugesetzt wird, und daß das zugesetzte Bor vor dem Sintern gleichmäßig im Stahlpulver verteilt wird.



DE 42 07 379 A 1

## Beschreibung

## Technische Gebiet

Bei der Erfindung wird ausgegangen von einem Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers aus hochlegiertem Stahlpulver, bei dem das Stahlpulver auf Sinter-  
temperatur erwärmt, über einen vorbestimmten Zeit-  
raum auf Sinter-temperatur gehalten, und der hierbei  
gebildete Sinterkörper nachfolgend abgekühlt wird.

## Stand der Technik

Die Erfindung nimmt dabei Bezug auf einen Stand der Technik, wie er etwa in Metals Handbook Ninth Edition Vol. 7 Powder Metallurgy, S. 360 und 361, angegeben ist. In diesem Stand der Technik wird ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers beschrieben, bei dem zu einem Grünkörper vorverdichtetes Stahlpulver bei Temperaturen, die nahe am Schmelzpunkt des verwendeten Stahlpulvers liegen, zu einem Sinterkörper verdichtet wird. Um einen auf nahezu 100% der theoretisch erreichbaren Dichte verdichteten Sinterkörper zu erzielen, ist es im allgemeinen notwendig, den Sinterkörper durch heiß-isostatisches Pressen nachzuverdichten. Die beim Sintern und heiß-isostatischen Pressen erforderlichen hohen Temperaturen und langen Zeiten bewirken jedoch zum einen eine Entkohlung des Stahlpulvers und damit eine erhebliche Änderung seiner mechanischen und chemischen Eigenschaften und zum anderen ein rasches Kornwachstum und damit die Ausbildung eines für die angestrebten Eigenschaften des Sinterkörpers unerwünschten Gefüges.

In Progreß in Powder Metallurgy Vol. 42 (1986), p. 267—281 ist ferner beschrieben, daß Bor ein Sinterhilfsmittel für Eisenpulver ist. Dies ist dadurch bedingt, daß sich sehr wenig Bor im Eisen löst, und daß sich an den Grenzen der Eisenpulverkörner eine FeB oder FeB<sub>2</sub> enthaltende flüssige Phase ausbildet, welche ein verbessertes Sintern des Eisenpulvers bewirkt.

Aus der Dissertation von P. Ernst "Effect of boron on the mechanical properties of modified 12% chromium steels" ETH No. 3596 (1988) ist es außerdem bekannt, daß geringe Mengen von Bor das Kriechverhalten gegossener warmfester Chromstähle beträchtlich heraufsetzen.

## Kurze Darstellung der Erfindung

Der Erfindung, wie sie in Patentanspruch 1 definiert ist, liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers aus einem hochlegierten Stahlpulver anzugeben, welches bei möglichst niedrigen Temperaturen einen Sinterkörper hoher Dichte und mit günstigen mechanischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere im Temperaturbereich bis 600°C, liefert.

Das Verfahren nach der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß durch vergleichsweise einfach auszuführende technologische Maßnahmen äußerst dichte Sinterkörper auf der Basis eines hochlegierten martensitischen Stahlpulvers hergestellt werden können. Diese Sinterkörper sind hinsichtlich ihres mechanischen und chemischen Verhaltens, insbesondere im Temperaturbereich bis zu 600°C, vergleichbar mit nach dem Stand der Technik hergestellten Sinterkörpern, welche jedoch zur Erreichung der entsprechenden Dichte nachträglich noch heiß-isostatisch gepreßt werden mußten. Das Ver-

fahren nach der Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß zum Stahlpulver zugesetztes Bor bei vergleichsweise tiefen Sinter-temperaturen und ohne nachträgliches heiß-isostatisches Pressen vor allem dann einen äußerst dichten Sinterkörper liefert, wenn das zugesetzte Bor vor dem Sintern gleichmäßig im Stahlpulver verteilt ist. Darüber hinaus ist erkannt worden, daß hierbei trotz des Vorhandenseins von Legierungsbestandteilen mit vergleichsweise hohem Partialdruck, wie etwa Chrom oder Mangan, keine Veränderung der Stöchiometrie des Stahlpulvers während des Sinterns eintritt.

## Wege zur Ausführung zur Ausführung der Erfindung

Nachfolgend wird ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand einer Zeichnung beschrieben. Hierbei zeigt die einzige Figur die Abhängigkeit der Dichten d(A) und d(B) in (%) sowie der Korngröße g(A) und g(B) in (mm) von der Sinterzeit t(min) eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Sinterkörpers A und eines nach dem Stand der Technik hergestellten Sinterkörpers B.

Bei der Herstellung der beiden Sinterkörper A und B wird als Ausgangslegierung ein vorzugsweise durch Zerstäuben in einer Gasatmosphäre hergestelltes hochlegiertes Stahlpulver des Typs 55 422, nach deutscher Nomenklatur X 20 CrMoV 1 21, verwendet. Die chemische Zusammensetzung dieses Stahlpulvers beträgt:

Anteil in Gewichtsprozent	Komponente
0,19	C
13,30	Cr
1,02	Mo
0,31	V
0,32	Mn
0,63	Ni
0,35	Si
Rest	Fe

Der Anteil an Phosphor, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff ist jeweils kleiner 0,05 Gewichtsprozent.

Die Struktur dieser Legierung ist überwiegend martensitisch mit kleineren Anteilen an  $\delta$ -Ferrit und Austenit. Die mittlere Teilchengröße der Pulverkörner ist kleiner 25  $\mu$ m. Ein aus diesem Material hergestellter Gußkörper zeichnet sich nach Wärmebehandlung bei ca. 500°C durch eine hohe 0,2-Dehngrenze von ca. 1200 MPa und nach Wärmebehandlung bei 700°C durch eine große Kriechbeständigkeit bei Temperaturen bis zu 600°C aus. Bedingt durch den hohen Chromanteil ist diese Legierung äußerst korrosionsbeständig und eignet sich besonders zur Herstellung von korrosionsbeständigen, hohen Temperaturen ausgesetzten Bauteilen, wie insbesondere Dampfturbinenschaufeln.

Anstelle dieser Legierung lassen sich auch Legierungen mit vergleichbaren mechanischen und chemischen Eigenschaften und geringfügig abweichender Zusammensetzungen, etwa mit Chromanteilen zwischen 10 und 15%, bei der Herstellung von Sinterkörpern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwenden.

Als Ausgangsmaterial neben dem Stahlpulver wird ferner ein Bor enthaltendes Pulver verwendet. Dieses Pulver kann von elementarem Bor und/oder einer Borverbindung, wie insbesondere Eisenborid, gebildet sein. Es kann beispielsweise eine mittlere Teilchengröße von ca. 1  $\mu$ m aufweisen, kann aber mit Vorteil auch größer

gewählt werden. Pulver mit größeren Teilchen, von beispielsweise 10 oder 20  $\mu\text{m}$  sind vor allem dann von Vorteil, wenn das Stahlpulver und das borhaltige Pulver vergleichsweise schnell miteinander vermischt werden sollen, ohne daß eine Agglomeration von borhaltigen Teilchen auftritt. Bei borhaltigen Pulvern mit kleinen Teilchen ist es von Vorteil, das borhaltige Pulver und das Stahlpulver beim Mischen gemeinsam zu mahlen, da dann eine Agglomeration von borhaltigen Teilchen vermieden und eine gleichmäßige Verteilung der borhaltigen Teilchen im Stahlpulver erreicht wird. Sehr zu empfehlen ist es auch, daß Bor durch Zerstäuben, insbesondere in einer Gasatmosphäre, dem Stahlpulver zuzusetzen, da dann eine besonders gleichmäßige Verteilung von Bor im Stahlpulver erzielt und zudem die Gefahr des Einbringens von Verunreinigungen nahezu ausgeschlossen ist. Mit besonderem Vorteil kann diese Zerstäubung mit der Herstellung des Stahlpulvers kombiniert werden, wenn das Stahlpulver durch Zerstäubung einer Ausgangslegierung hergestellt wird.

Als weiteres Ausgangsmaterial kann Graphitpulver mit einer Teilchengröße kleiner 150  $\mu\text{m}$  dienen. Dies ist dann von besonderem Vorteil, wenn die Ausgangslegierung beim Zerstäuben keinen oder zuwenig Kohlenstoff enthält.

Mindestens 99,5 Gewichtsprozent Stahlpulver, bis zu 0,3 — vorzugsweise 0,1 bis 0,2 — Gewichtsprozent Bor enthaltendes Pulver und bis zu 0,1 — vorzugsweise 0,05 — Gewichtsprozent Graphitpulver werden in einem Mischer ca. 30 Minuten lang miteinander verwirbelt. Aus dem Mischgut werden sodann Chargen von jeweils ca. 25 g Pulver in quaderförmige Formen von ca. 50 mm  $\times$  15 mm  $\times$  15 mm Abmessung gefüllt. Die mit lose geschüttetem Pulver gefüllten Formen werden zum Vorsintern in einen mit einer Nickelstahl-Röhre versehenen Sinterofen gebracht. Dem Ofen wird ein unter atmosphärischem Druck stehendes und vorzugsweise Argon enthaltendes Sintergas zugeführt. Der mit den Formen gefüllte Sinterofen wird mit einer Rate von ca. 5°C/min auf eine Temperatur von ca. 1000°C aufgeheizt, ca. eine halbe Stunde auf dieser Temperatur belassen und danach mit einer Rate von ca. 5°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Vorgesinterte Chargen ohne Borzusatz weisen 61,5% (4,76 g/cm<sup>3</sup>), mit einem Zusatz von 0,2 Gewichtsprozent Bor 64,5% (4,99 g/cm<sup>3</sup>) der theoretisch erreichbaren Dichte auf.

Aus den vorgesinterten Chargen werden nachfolgend prismatische Körper jeweils mit einer Abmessung von 20 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm geschnitten und diese Körper in einem evakuierbaren, mit einer Aluminiumoxid-Röhre versehenen Sinterofen bei Temperaturen zwischen 1300°C und 1380°C im Vakuum und/oder einer vorzugsweise Argon enthaltenden Gasatmosphäre in einem Zeitraum von bis zu fünf Stunden gesintert. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen hierbei bis zu 20°C/min. Beim Sintern sich aus dem Stahlpulver verflüchtigender Kohlenstoff wird hierbei im wesentlichen durch Zugabe des Graphitpulvers kompensiert. Diese Kompensation kann auch dadurch erreicht werden, daß beim Sintern oberhalb einer Temperatur von beispielsweise 1000°C ein kohlenmonoxidhaltiges Sintergas zugeführt wird. Unterhalb einer Temperatur von ca. 1200°C wird dann das Stahlpulver aufgeköhlt. Oberhalb einer Temperatur von ca. 1200°C findet dann eine Entkohlung statt. Wird beim Abkühlen des gebildeten Sinterkörpers bei einer Temperatur von ca. 1200°C als Sintergas ein Inertgas oder Vakuum verwendet, so kann bei geeigneter Dosierung der zugeführten Gase und bei

geeigneter Zeitdauer erreicht werden, daß der Kohlenstoffgehalt des Sinterkörpers dem Kohlenstoffgehalt des Stahlpulvers entspricht. Anhand des archimedischen Prinzips wird von den Sinterkörpern die Dichte, anhand von Schliffbildern die Korngröße ihres Gefüges bestimmt.

In der einzigen Figur sind nun die Dichten d(A) und d(B) sowie die Korngrößen g(A) und g(B) der bei ca. 1320°C auf Sintertemperatur gehaltenen Sinterkörper A und B einander gegenübergestellt. Hierbei enthält der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Sinterkörper A das zuvor beschriebene Stahlpulver und 0,2 Gewichtsprozent Bor, der nach dem Stand der Technik hergestellte Sinterkörper B hingegen lediglich das Stahlpulver. Wie aus der Kurve d(A) ersichtlich ist, werden mit kleinen Borzusätzen bereits nach einer Stunde Sinterzeit bei 1320°C nahezu auf 100% verdichtete, d. h. nahezu porenfreie, Sinterkörper A erreicht, wohingegen entsprechend, jedoch ohne Borzusatz verdichtete Sinterkörper gemäß Kurve d(B) lediglich auf 96 bis 97% verdichtet sind. Die hierbei gemessene Korngröße des Gefüges des Sinterkörpers A ist mit ca. 50 bis 60  $\mu\text{m}$  zwar etwas größer als beim Sinterkörper B, jedoch ist zu beachten, daß dieser Sinterkörper durch heißisostatisches Pressen bei Drücken von 1000—1200 bar und Temperaturen von 1100—1250°C nachverdichtet werden muß, um eine mit dem Sinterkörper A vergleichbare Dichte zu erhalten. Beim Nachverdichten bildet sich aber ein vergleichsweise grobkörniges Gefüge aus.

Bestimmte mechanische Eigenschaften, wie die Kriechfestigkeit, werden bei einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Sinterkörper gegenüber einem nach dem Stand der Technik hergestellten Sinterkörper beachtlich verbessert, während andere für die Anwendung insbesondere als Dampfturbinschaufel wichtige mechanische Eigenschaften, wie die Duktilität, aber auch das Korrosionsverhalten beibehalten werden.

Von großer Wichtigkeit ist es, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Bor in besonders gleichmäßig verteilter Form im Stahlpulver vorliegt, da an bestimmten Stellen im Stahlpulver agglomeriertes borhaltiges Pulver sonst während des Sinterns in den Stahl hineindiffundieren und unerwünschte Poren hinterlassen kann.

Besonders dichte Sinterkörper können erreicht werden, wenn zunächst im Vakuum und dann in einer vorzugsweise Argon enthaltenden Edelgasatmosphäre gesintert wird. Hierbei wird zugleich auch ein starkes Verdampfen der Komponenten des Stahlpulvers und damit ein Gewichtsverlust des Sinterkörpers gegenüber dem Gewicht der Ausgangsmaterialien weitgehend vermieden. Außerdem wird durch das Hinterfüllen des Vakuums mit Argon, sobald die Porenstruktur des Sinterkörpers nicht mehr mit der Oberfläche verbunden ist, ein zusätzlich verdichtender Effekt durch den Druckunterschied der Poren (Vakuum) zur Ofenatmosphäre (größer 1 bar Argon) erreicht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers aus einem hochlegierten Stahlpulver, bei dem das Stahlpulver auf Sintertemperatur erwärmt, über einen vorbestimmten Zeitraum auf Sintertemperatur gehalten, und der hierbei gebildete Sinterkörper nachfolgend abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß einem martensitischen Stahlpulver

als Sinterhilfe Bor in elementarer Form oder in Form einer Verbindung zugesetzt wird, und daß das zugesetzte Bor vor dem Sintern gleichmäßig im Stahlpulver verteilt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bor als Pulver zugesetzt wird, und daß das Stahlpulver und das borhaltige Pulver vor dem Sintern gemeinsam gemahlen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bor durch Zerstäuben bei der Herstellung des Stahlpulvers zugesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß höchstens 0,3 Gewichtsprozent Bor zugesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise 0,1 bis 0,2 Gewichtsprozent Bor zugesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Stahlpulver neben dem Bor bis zu 0,1 Gewichtsprozent, vorzugsweise ca. 0,05 Gewichtsprozent, Kohlenstoff zugesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sintervorgang zumindest zeitweilig unter Vakuum ausgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruche 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schließen der Poren des Stahlpulvers in einer vorzugsweise Argon enthaltenden Gasatmosphäre fertiggesintert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das als Stahlpulver ein Chromstahl des Typs X20CrMoV121 verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei ca. 1300 bis 1380°C gesintert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

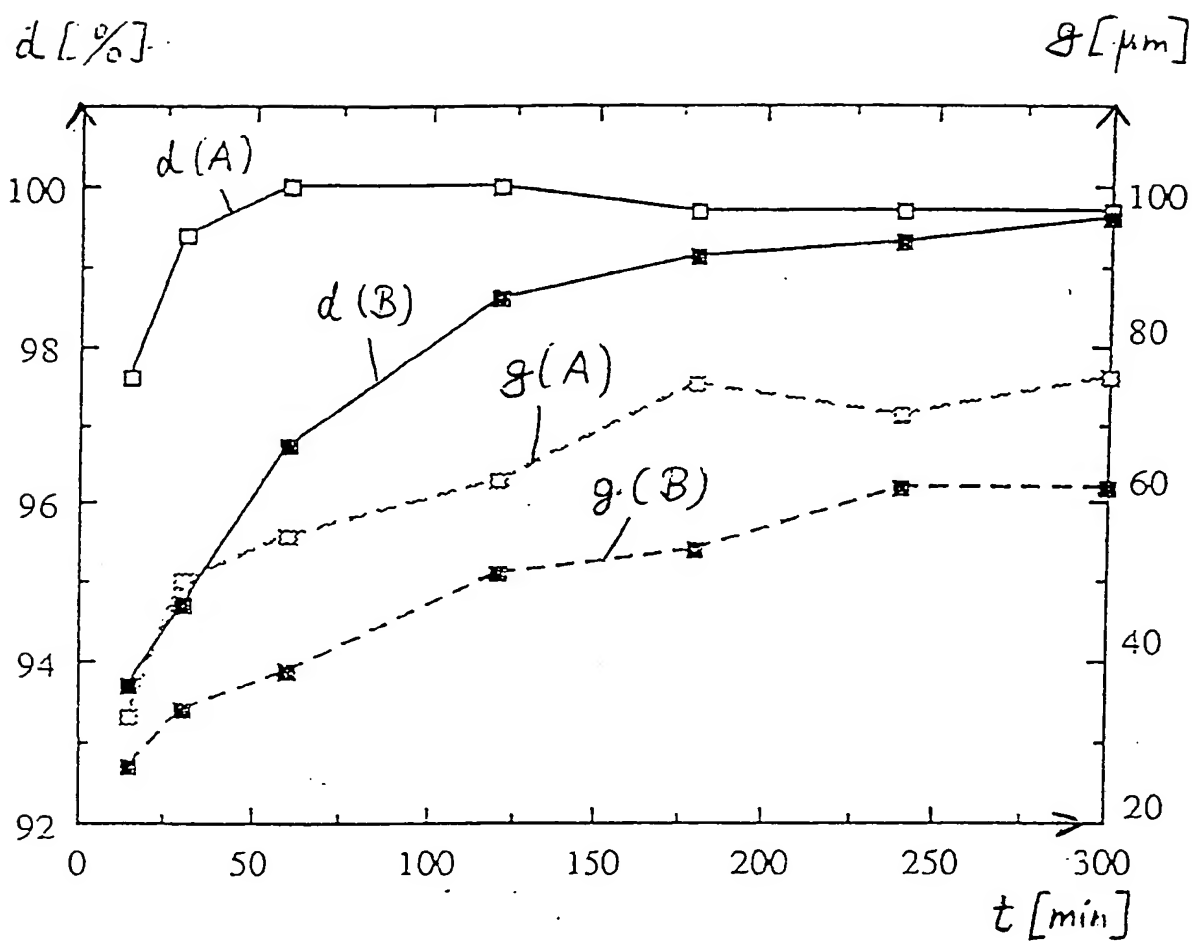


Fig. 1